

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 704 099

(21) N° d'enregistrement national :

93 04442

(51) Int Cl<sup>5</sup> : H 01 M 10/26

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15.04.93.

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES SPATIALES — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Willmann Patrick, Lemordant Daniel et Tudela-Ribes Antonio.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 21.10.94 Bulletin 94/42.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(74) Mandataire : Brevatome.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

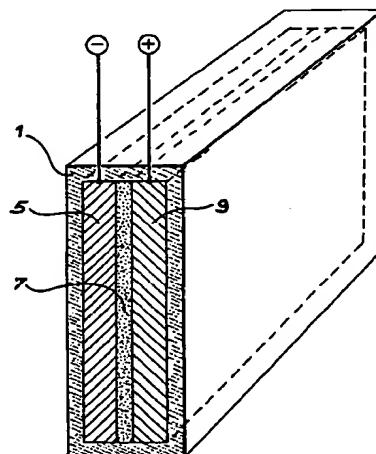
(54) Electrolyte pour accumulateur électrique.

(57) L'invention concerne un électrolyte pour accumulateur électrique au lithium.

Cet électrolyte est constitué par une solution dans un solvant organique tel que le carbonate de propylène, soit d'un sel métallique tel que LiClO<sub>4</sub>, et d'un agent tensioactif fluoré tel que C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li ou C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, soit d'un agent tensioactif fluoré sous la forme de sel métallique, par exemple C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li.

Cet électrolyte peut être utilisé dans un accumulateur au lithium, comprenant une électrode négative (5) à base de lithium, une électrode positive (9) et un séparateur (7).

*un autre graph*



### Electrolyte pour accumulateur électrique.

La présente invention a pour objet un électrolyte pour accumulateur électrique, à électrode négative comprenant du lithium, et un accumulateur utilisant un tel électrolyte.

Depuis quelques années, on a développé des accumulateurs électriques au lithium, en raison de leur très forte énergie massique potentielle. Ces accumulateurs comprennent une électrode positive, un électrolyte liquide conducteur par ions lithium, et une électrode négative comprenant du lithium. Généralement, le fonctionnement de ces accumulateurs met en oeuvre des processus d'oxydation et de réduction du lithium, par exemple d'intercalation et de désintercalation du lithium.

Un des problèmes majeurs à résoudre dans le cadre de la mise au point de tels accumulateurs est celui de la réversibilité de l'électrode au lithium, car on constate que, lors des cycles de charge et décharge, c'est-à-dire d'oxydation et de réduction du lithium, le rendement faradique du processus de dépôt et de redissolution du lithium est toujours inférieur à l'unité. Ces rendements faibles résultent pour une large part de la réactivité du lithium avec les électrolytes à base organique utilisés. Les résultats publiés dans la littérature montrent que le plus souvent ces rendements sont une fonction décroissante du nombre de cycles charge/décharge effectués. Ceci constitue bien évidemment une sérieuse limite à l'utilisation des accumulateurs au lithium pour des applications requérant un nombre de cycles élevé, comme c'est le cas pour les véhicules électriques et les satellites de télécommunications.

Aussi, comme de nombreux travaux ont montré que la réversibilité de l'électrode de lithium variait dans de très larges proportions en fonction de la composition de l'électrolyte utilisé, on a testé un très grand nombre d'électrolytes constitués de différentes combinaisons d'un ou plusieurs solvants organiques associés à un ou plusieurs sels de lithium. Les solvants les plus employés sont le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le tétrahydrofurane, le 2-méthyl-tétrahydrofurane, le diméthoxyéthane, le diméthoxyméthane, le N,N-diméthyl formamide, le sulfolane, l'acetonitrile et des mélanges de ceux-ci.

Les sels de lithium les plus utilisés sont notamment LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, et LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

Cependant, comme les résultats obtenus avec ces différentes combinaisons d'électrolytes n'ont pas permis d'atteindre le résultat escompté, on a envisagé d'utiliser d'autres électrolytes ou d'ajouter à l'électrolyte liquide un additif permettant d'améliorer la cyclabilité de l'électrode au lithium.

Ainsi, on a proposé l'utilisation comme additif du benzène, mais celui-ci doit être employé en quantité relativement élevée (5% en volume). (Voir M. Morita, S. Aoki et Y Matsuda, *Electrochimica Acta*, vol 37, p 119, 1992).

Le document WO 92/02966 décrit l'emploi d'électrolytes constitués par des sels conducteurs de lithium ayant une conductivité plus élevée que celle des électrolytes connus. Ces sels de lithium sont des méthylures de formule :



dans laquelle Y, Y' et Y'' sont SO<sub>2</sub> ou CO, et R, R' et R'' sont des groupes alkyle fluorés de 1 à 4 atomes de carbone.

Un accumulateur électrique utilisant un tel sel de lithium en solution dans du tétrahydrofurane peut atteindre plus de 20 cycles de charge/décharge.

Le document de Dominey et al, Proceedings of the Symposium on Materials and Process for Li Batteries, vol. 89-4, 1989, p. 213, décrit l'emploi d'additifs tels que le 2-méthylfurane et la 6-décaline, pour améliorer la cyclabilité d'une électrode au lithium, et enseigne que l'amélioration obtenue avec le 2-méthylfurane résulte de sa capacité de former un film sur l'électrode et d'être une base faible. L'utilisation du 2-méthylfurane est intéressante puisqu'elle permet d'accroître la cyclabilité de l'électrode à 20-37 cycles au lieu de 10 cycles en l'absence d'additif.

Toutefois, des recherches ont été poursuivies pour améliorer encore les résultats obtenus par Dominey et al.

La présente invention a précisément pour objet un électrolyte pour accumulateur électrique à électrode négative à base de lithium, qui comporte au moins un sel de lithium ou au moins un additif permettant d'obtenir des taux de cyclabilité de l'électrode négative plus élevés.

Selon l'invention, l'électrolyte pour accumulateur électrique à électrode négative à base de lithium est constitué par une solution d'au moins un sel de lithium dans un solvant organique, et il se caractérise en ce que la solution comprend de plus au moins un agent tensioactif fluoré.

Les agents tensioactifs fluorés susceptibles d'être utilisés sont des composés organiques comprenant

une chaîne hydrocarbonée, fluorée, hydrophobe de 6 à 12 atomes de carbone contenant au moins 9 atomes de fluor, et un groupe polaire hydrophile chargé positivement, chargé négativement ou neutre.

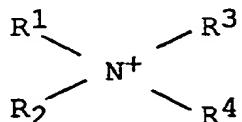
5 Le groupe polaire chargé négativement peut être par exemple un groupe sulfonate, sulfate ou phosphate.

Le groupe polaire chargé positivement peut être un groupe ammonium quaternaire, un groupe phosphonium ou un groupe pyridinium.

10 Le groupe polaire neutre peut être un groupe polyéthoxylé.

Des composés organiques utilisables comme agent tensioactif fluoré dans l'électrolyte de l'invention peuvent répondre à l'une des formules suivantes :

15  $R_F A^- M^+$ ,  $R_F B^+ X^-$  et  $R_F V$   
dans lesquelles  
-  $R_F$  est un groupe hydrocarboné fluoré comportant de 6 à 12 atomes de carbone et au moins 9 atomes de fluor,  
20 le groupe hydrocarboné pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes de formule  $-SO_2NH-$  et un ou plusieurs substituants choisis parmi Cl, Br et I,  
-  $A^-$  est un anion choisi parmi  $SO_3^-$ ,  $M^+PO_4^-$  et  $M^+SO_4^-$ ,  
-  $M^+$  est l'ion  $H^+$ , un ion de Li, Na ou K, ou un ion ammonium de formule :



30 dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , et  $R^4$  qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyle ou des groupes aryle,  
-  $B^+$  est un groupe pyridinium, phosphonium ou ammonium quaternaire,

-  $X^-$  est un anion choisi parmi  $I^-$ , un alkylsulfonate, un arylsulfonate et un carboxylate, et

- V est un groupe polaire non chargé répondant à la formule  $O(OC_2H_4)_x H$

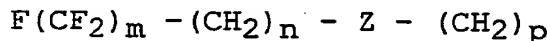
5 dans laquelle x est un nombre entier allant de 1 à 12.

Dans les formules précitées, les groupes alkyle susceptibles d'être utilisés pour  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  sont des groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant généralement de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple 10 les groupes méthyle et éthyle.

Les groupes aryle utilisables pour  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  ont généralement de 6 à 10 atomes de carbone.

A titre d'exemple de tels groupes, on peut citer 15 les groupes phényle et naphtyle.

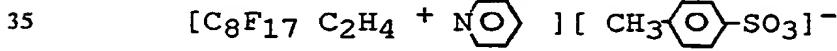
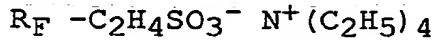
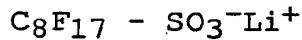
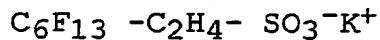
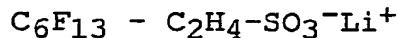
15 Dans les composés répondant aux formules précitées,  $R_F$  peut être en particulier une chaîne fluorée répondant à la formule suivante :

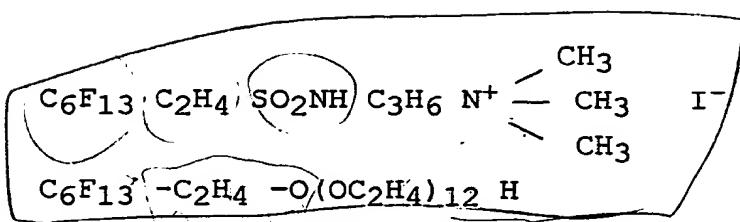


20 dans laquelle m est un nombre entier allant de 4 à 12, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 4, p est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 4 et Z est une simple liaison ou le groupe  $-SO_2NH$ .

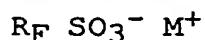
25 A titre d'exemples de telles chaînes fluorées on peut citer  $C_8F_{17}-$ ,  $C_6F_{13}-C_2H_4-$ ,  $C_8F_{17}-C_2H_4-$ ,  $C_6F_{13}-$  ou  $C_6F_{13}-C_2H_4- SO_2NH - C_3H_6-$ .

30 A titre d'exemples d'agents tensioactifs utilisables dans l'invention, on peut citer les composés répondant aux formules suivantes :





5 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le ou les agents tensioactifs fluorés utilisés dans l'électrolyte répondent à la formule :

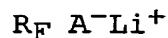


dans laquelle  $\text{R}_F$  et  $\text{M}^+$  sont tels que définis ci-dessus.

10 Selon une variante de réalisation de l'invention, l'électrolyte pour accumulateur électrique à électrode négative à base de lithium est constitué par une solution dans un solvant organique d'un agent tensioactif fluoré sous la forme de sel de lithium.

15 Dans cette variante, le tensioactif fluoré joue donc le rôle du sel de lithium assurant la conduction ionique de l'électrolyte.

20 Les agents tensioactifs fluorés susceptibles d'être utilisés dans ce but peuvent répondre à la formule :



dans laquelle

25  $-\text{R}_F$  est un groupe hydrocarboné fluoré comportant de 6 à 12 atomes de carbone et au moins 9 atomes de fluor, le groupe hydrocarboné pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes de formule  $-\text{SO}_2\text{NH}-$  et un ou plusieurs substituants choisis parmi Cl, Br et I, et  
 $-\text{A}^-$  est un anion choisi parmi  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{M}^+\text{PO}_4^-$  et  $\text{M}^+\text{SO}_4^-$ .

30 Les agents tensioactifs fluorés utilisés dans l'invention sont des produits du commerce ou peuvent être préparés par des procédés classiques à partir des iodures  $\text{R}_F\text{I}$  correspondants.

Dans les agents tensioactifs de formule  $\text{R}_F\text{A}^-\text{M}^+$ ,  $\text{M}^+$  peut être le lithium.

Dans ce cas, l'agent tensioactif pourra servir également de sel de fond dans l'accumulateur, c'est-à-dire participer à l'échange du métal entre l'électrolyte et l'électrode négative.

5 On peut aussi utiliser pour  $M^+$  d'autres ions ne participant pas à cet échange, par exemple un ion ammonium quaternaire tel que l'ion tétraéthylammonium.

10 Dans l'électrolyte de l'invention, le solvant organique utilisé peut être constitué par un solvant organique unique ou un mélange de solvants organiques choisis parmi ceux qui sont généralement utilisés dans des accumulateurs électriques de ce type.

15 A titre d'exemple de tels solvants, on peut citer le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le diméthoxyéthane, le diméthoxyméthane, le N,N-diméthylformamide, le sulfolane, l'acetonitrile et leurs mélanges.

20 De préférence, on utilise le carbonate de propylène, ou un mélange de carbonate de propylène avec du carbonate d'éthylène et/ou du diméthoxyéthane.

25 De même, le sel de lithium utilisé dans cet électrolyte est choisi parmi les sels utilisés habituellement dans les accumulateurs électriques de ce type.

A titre d'exemple, le sel de lithium peut être choisi parmi les sels de lithium de formule  $LiClO_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$  ou  $LiCF_3SO_3$ , et leurs mélanges.

30 La concentration en sel(s) de lithium est choisie en fonction du solvant ou du mélange de solvants organiques employé. En général, il est avantageux d'utiliser des solutions contenant au moins une mol/l d'ions lithium, par exemple de 0,5 à 1,5 mol/l de sel de lithium, si possible à une concentration proche de 35 la saturation. De même, la concentration en agent(s)

tensioactif(s) fluoré(s) est fonction du ou des solvants organiques utilisés ainsi que de la nature du ou des sels de lithium mis en oeuvre.

Généralement, il est nécessaire d'avoir une 5 concentration en agent tensioactif d'au moins  $10^{-3}$  mol/l, de préférence de  $10^{-3}$  à 1mol/l, pour observer un effet sur le fonctionnement de l'électrode négative à base de lithium.

Dans le cas où l'électrolyte ne comporte pas de 10 sel de lithium mais seulement un tensioactif fluoré servant de sel de fond, on peut employer des concentrations en agent tensioactif fluoré supérieures, allant par exemple de 0,5 à 1,5mol/l.

L'invention a encore pour objet un accumulateur 15 électrique au lithium utilisant l'électrolyte décrit ci-dessus.

Cet accumulateur comprend une électrode négative à base de lithium, une électrode positive et un électrolyte liquide constitué soit par une solution de 20 sel(s) de lithium dans un solvant organique comprenant de plus au moins un agent tensioactif fluoré tel que ceux décrits ci-dessus, soit par une solution dans un solvant organique d'au moins un agent tensioactif fluoré sous la forme de sel de lithium.

Dans cet accumulateur électrique, l'électrode 25 négative à base de lithium peut être constituée par du lithium pur, un alliage de lithium ou un composé d'insertion du lithium à bas potentiel par rapport au lithium, par exemple un composé d'insertion carbone-lithium.

Dans cet accumulateur électrique, l'électrode positive peut être réalisée en divers matériaux tels que des oxydes, des sulfures ou des oxysulfures.

A titre d'exemple d'oxydes utilisables, on peut 35 citer l'oxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'oxyde de nickel NiO<sub>2</sub>,

l'oxyde de cobalt  $\text{CoO}_2$ , les oxydes mixtes de cobalt et de nickel, les oxydes de manganèse, l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , les oxydes de chrome, et les bronzes de vanadium  $M_x\text{V}_2\text{O}_5$  avec M représentant le fer, le sodium, 5 le potassium, le lithium, l'argent, l'aluminium, le chrome, le baryum, le nickel ou le cobalt.

A titre d'exemple de sulfures utilisables, on peut citer le sulfure de titane  $\text{TiS}_2$ , le sulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  et les sulfures mixtes de nickel et de 10 molybdène.

A titre d'exemples d'oxysulfures utilisables, on peut citer les oxysulfures de molybdène et de titane.

Dans un accumulateur de ce type, on dispose généralement un séparateur entre les électrodes, et 15 celui-ci peut être constitué par un film microporeux réalisé par exemple en polypropylène ou en polyéthylène.

Cet accumulateur peut être réalisé sous la forme d'un accumulateur cylindrique comportant un enroulement 20 en spirale des deux électrodes séparées éventuellement par le séparateur. Il peut également être réalisé sous la forme d'un accumulateur de type prismatique avec des électrodes planes en vis-à-vis et éventuellement un séparateur disposé entre ces électrodes.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

30 La figure unique annexée est une représentation schématique d'un accumulateur électrique conforme à l'invention.

Sur cette figure, on voit que l'accumulateur comprend un boîtier 1 en polypropylène, dans lequel 35 sont disposés successivement une électrode négative 5

réalisée par exemple en lithium, un séparateur 7 constitué par une membrane microporeuse en polypropylène, imprégnée de l'électrolyte de l'invention et une électrode positive 9 qui peut être 5 en oxyde de vanadium.

On donne dans le tableau 1 ci-après des exemples d'électrolytes conformes à l'invention.

Tableau 1

10

Electrolyte n°	Solvant organique	Sel métallique	Tensioactif fluoré
1	carbonate de propylène	LiClO <sub>4</sub> (1mol/l)	Li <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1.10 <sup>-2</sup> mol/l)
2	carbonate de propylène	LiClO <sub>4</sub> (1mol/l)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2,5.10 <sup>-2</sup> mol/l)
3	carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et diméthoxyéthane (25/25/50)	LiClO <sub>4</sub> (1mol/l)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2,5.10 <sup>-2</sup> mol/l)
4	carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et diméthoxyéthane (25/25/50)		Li <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1mol/l)
5	carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et diméthoxyéthane (25/25/50)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (1mol/l)	Li <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1mol/l)
6	carbonate de propylène	LiClO <sub>4</sub> (1mol/l)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (5.10 <sup>-2</sup> mol/l)

On teste les propriétés de ces électrolytes dans une cellule comportant trois électrodes dont une électrode en nickel, une contre-électrode en lithium et 15 une électrode de référence au lithium qui sont toutes trois immergées dans l'électrolyte à tester, la distance entre l'électrode de Ni et la contre-électrode étant de l'ordre de 1cm.

Tout d'abord, on dépose du lithium sur l'électrode de nickel, à une densité de courant constante de  $1,25\text{mA/cm}^2$ , correspondant à une charge  $Q_d$  de  $6\text{C/cm}^2$ .

Après cette opération de dépôt électrochimique  
 5 préalable de lithium, on réalise un cyclage de l'électrode à une profondeur de décharge DOD limitée à 25%, une densité de courant constante en réduction ( $J_r$ ) de  $1,25\text{mA/cm}^2$  et à une densité constante en oxydation ( $J_o$  de  $5\text{mA/cm}^2$ ), ce qui correspond à une charge  $Q_s$  de  
 10  $1,5\text{C/cm}^2$  mise en jeu à chaque cycle. On poursuit le cyclage de l'électrode jusqu'au moment où la surtension anodique atteint 1,5V, potentiel à partir duquel l'électrode n'est plus recyclable.

On détermine ensuite l'efficacité de l'électrode à  
 15 partir de la formule suivante :

$$E = 1 - \frac{Q_d - Q_s}{N \cdot Q_s}$$

avec N représentant le nombre de cycles effectué jusqu'au moment où le potentiel atteint 1,5V .

20 Les résultats obtenus, en réalisant ce test plusieurs fois sur de l'électrolyte frais sont donnés dans le tableau 2 qui suit.

Tableau 2

Test n°	Electrolyte	Nombre de cycles (N)	Efficacité E (en %)
1	n° 1	38	92,11
2	n° 1	42	92,86
3	n° 1	28	89,29
4	n° 1	34	91,18
Moyenne des tests 1 à 4	n° 1	35,5	91,36
5	n° 1 sans LiC <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	22	86,29
6	"	14	78,57
7	"	20	85
8	"	17	82,35
Moyenne des tests 5 à 8	n° 1 sans LiC <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18,25	83,05
9	n° 2	20 à 31	85 à 90 %

5 A titre comparatif, on a donné également dans le tableau 2 les résultats obtenus lorsqu'on teste dans les mêmes conditions un électrolyte conforme à l'art antérieur, identique à l'électrolyte n° 1, sauf qu'il ne comprend pas de tensioactif fluoré.

10 Au vu du tableau 2, on remarque que le nombre de cycles moyens obtenus avec les électrolytes de l'invention est beaucoup plus élevé que celui qui est obtenu avec l'électrolyte de l'art antérieur.

15 L'efficacité moyenne est également supérieure à celle que l'on obtient en l'absence de tensioactif fluoré.

D'autres essais effectués sur un accumulateur au lithium utilisant l'électrolyte n° 6 du tableau 1 ont montré que le rendement faradique initial est de 75 %  
20 et qu'il se stabilise à 35% après 50 cycles, alors que dans le cas du même électrolyte sans tensioactif fluoré, le rendement initial qui est voisin de 80%, n'est plus que de 10 à 15% après 50 cycles.

Ainsi, si l'on examine ces différents résultats, on constate que l'amélioration obtenue est au moins égale à celle procurée par le benzène qui est considéré comme un des meilleurs parmi les additifs connus à ce 5 jour, et il faut noter que ce résultat est obtenu avec des concentrations ( $5 \cdot 10^{-2}$  molaire) beaucoup plus faibles que pour le benzène, (5% en volume). En outre contrairement au benzène les tensioactifs fluorés utilisés sont dénués de toxicité et de nocivité, et 10 sont considérés comme neutres pour l'environnement.

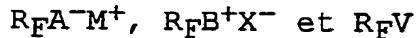
Outre cet effet bénéfique sur le rendement en cyclage, on observe également un effet "régulateur" sur le fonctionnement de l'électrode. En effet, on constate 15 que lorsque l'électrolyte comporte un tensioactif fluoré, les performances sont très reproductibles d'une électrode de lithium à une autre et ne présentent pas de variation brutale et aléatoire en cours de cyclage. A l'inverse, en l'absence de tensioactif, on note des variations plus sensibles de rendement d'une électrode 20 de lithium à une autre et également en cours de cyclage pour une électrode donnée.

REVENDICATIONS.

1 Electrolyte pour accumulateur électrique à électrode négative à base de lithium constitué par une  
 5 solution d'au moins un sel de lithium dans un solvant organique, caractérisé en ce que la solution comprend de plus au moins un agent tensioactif fluoré.

2. Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensioactif fluoré est un  
 10 composé organique comprenant une chaîne hydrocarbonée, fluorée, hydrophobe de 6 à 12 atomes de carbone contenant au moins 9 atomes de fluor, et un groupe polaire hydrophile chargé positivement, chargé négativement ou neutre.

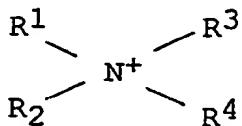
15 3. Electrolyte selon la revendication 2, caractérisé en ce que le(les) agent(s) tensioactif(s) fluoré(s) répondent à l'une des formules suivantes :



20 dans lesquelles

- $R_F$  est un groupe hydrocarboné fluoré comportant de 6 à 12 atomes de carbone et au moins 9 atomes de fluor, le groupe hydrocarboné pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes de formule  $-SO_2 NH-$  et un ou
- 25 plusieurs substituants choisis parmi Cl, Br et I,
- $A^-$  est un anion choisi parmi  $SO_3^-$ ,  $M^+PO_4^-$  et  $M^+SO_4^-$ ,
- $M^+$  est un ion de Li, Na, ou K, ou un ion ammonium de formule :

30

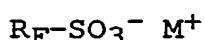


dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, et R<sup>4</sup> qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyle ou des groupes aryle,

- B<sup>+</sup> est un groupe pyridinium, phosphonium ou ammonium quaternaire,
- X<sup>-</sup> est un anion choisi parmi I<sup>-</sup>, un alkylsulfonate, un arylsulfonate, et carboxylate; et
- V est un groupe polaire non chargé répondant à la formule O(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub> H

10 dans laquelle X est un nombre entier allant de 1 à 12.

4. Electrolyte selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent tensioactif fluoré répond à la formule :

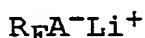


15 dans laquelle R<sub>F</sub> et M<sup>+</sup> sont tels que définis dans la revendication 3.

5. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que M<sup>+</sup> est Li<sup>+</sup> ou (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

6. Electrolyte pour accumulateur électrique à 20 électrode négative à base de lithium, constitué par une solution dans un solvant organique d'un agent tensioactif fluoré sous la forme de sel de lithium.

7. Electrolyte selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent tensioactif fluoré sous 25 forme de sel métallique répond à la formule :

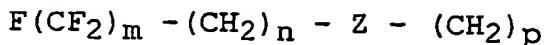


dans laquelle

- R<sub>F</sub> est un groupe hydrocarboné fluoré comportant de 6 à 12 atomes de carbone et au moins 9 atomes de fluor,
- 30 le groupe hydrocarboné pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs groupes de formule -SO<sub>2</sub>NH- et un ou plusieurs substituants choisis parmi Cl, Br et I, et
- A<sup>-</sup> est un anion choisi parmi SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et M<sup>+</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

8. Electrolyte selon l'une quelconque des

revendications 3 à 5 et 7, caractérisé en ce que R<sub>F</sub> répond à la formule :



5

dans laquelle m est un nombre entier allant de 4 à 12, n est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 4, p est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 4 et Z est une simple liaison ou le groupe -SO<sub>2</sub>NH.

10 9. Electrolyte selon la revendication 8, caractérisé en ce que R<sub>F</sub> représente C<sub>8</sub>F<sub>17</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub><sup>-</sup> ou C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>-</sup> SO<sub>2</sub>NH - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>.

10 10. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 4 et 7, caractérisé en ce que l'agent tensioactif répond à la formule Li<sup>+</sup>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

11. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent tensioactif répond à la formule (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

12. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la concentration en agent(s) tensioactif(s) fluoré(s) de la solution est de 10<sup>-3</sup> à 1,5mol/l.

13. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le diméthoxyéthane, le diméthoxyméthane, le N,N-diméthylformamide, le sulfolane, l'acétonitrile et leurs mélanges.

30 14. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel métallique est choisi parmi les sels de Li de formule LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et leurs mélanges.

15. Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par une solution de LiClO<sub>4</sub> dans du carbonate de propylène comprenant un agent tensioactif fluoré de formule  
5 Li<sup>+</sup>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

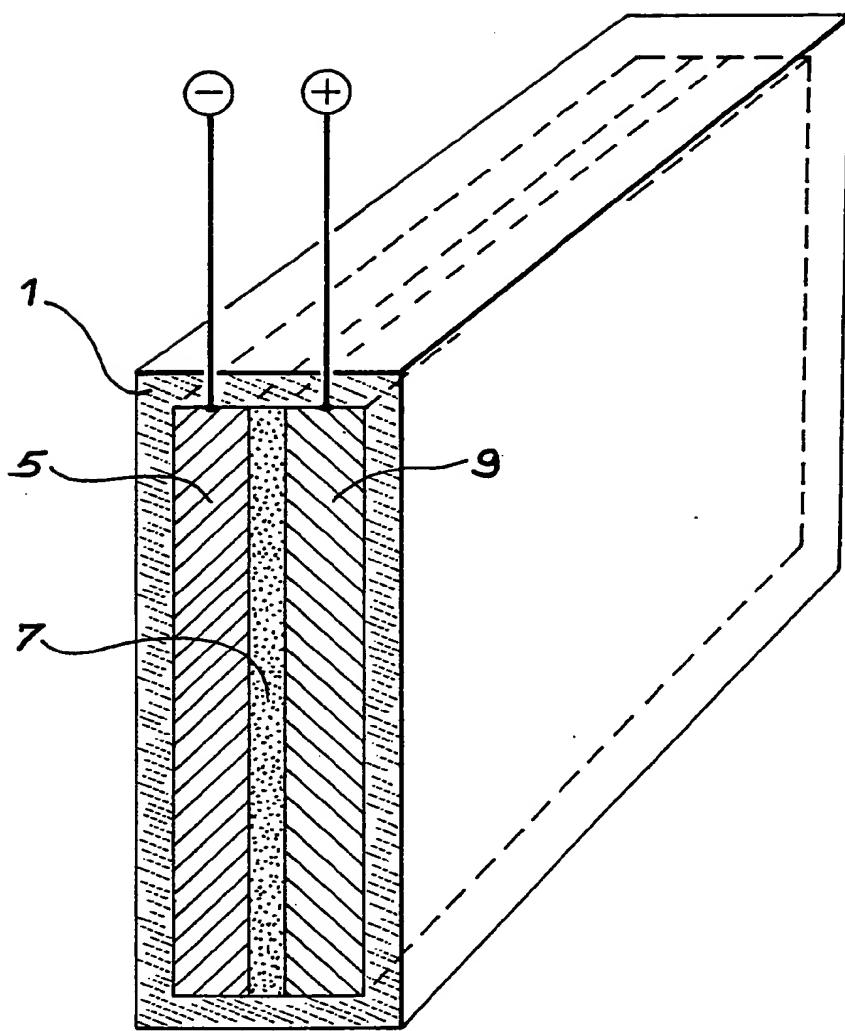
16. Electrolyte selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend de 10<sup>-3</sup> à 1mol/l d'agent tensioactif fluoré et de 0,5 à 1,5mol/l de sel de lithium.

10 17. Electrolyte selon la revendications 7, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 à 1,5mol/l d'agent tensioactif fluoré.

15 18. Accumulateur électrique au lithium comprenant une électrode négative à base de lithium, une électrode positive et un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 10, 11, 14 et 15.

19. Accumulateur électrique au lithium comprenant une électrode négative à base de lithium, une électrode positive et un électrolyte selon la revendication 7.

1 / 1



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national  
FA 485256  
FR 9304442

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE-A-28 34 485 (RHEINISCH-WESTFÄLISCHE ELEKTRIZITÄTSWERK AG) * page 14, alinéa 1 - page 15, alinéa 1; revendications 1-12 * ---	1, 2, 12-14, 18
X	EP-A-0 466 483 (AUSIMONT S.P.A.) *ABSTRACT * revendications 7-27 * ---	1-6
X	EP-A-0 486 704 (HITACHI MAXELL LTD) * page 2, ligne 53 - page 3, ligne 18 * * revendications 1-6 * ---	1-7, 12-14
X	EP-A-0 390 145 (HITACHI MAXELL LTD) * revendications 1-6 * * page 3, ligne 15 - ligne 34 * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 285 (E-287)26 Décembre 1984 & JP-A-59 151 764 (FUJI DENKI KAGAKU KK) * abrégé * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 540 (P-1450)10 Novembre 1992 & JP-A-04 204 522 (TONEN CORP) * abrégé * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)
		HO1M
		2
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
31 Janvier 1994		De Vos, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		